

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-218716

(43)Date of publication of application : 31.08.1990

(51)Int.Cl.

C08G 61/12

(21)Application number : 01-040111

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 20.02.1989

(72)Inventor : TANAKA SUSUMU

KAERIYAMA KYOJI

YAMAUCHI AIZO

(54) ORGANIC SEMICONDUCTOR AND PRODUCTION THEREOF

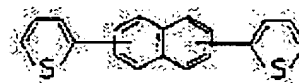
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic semiconductor, having specific recurring units and useful as electrode and display materials by carrying out electrolytic polymerization of a naphthalene compound having 2 thiophene rings and doping the resultant polymer with anions.

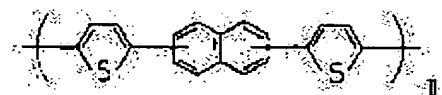
CONSTITUTION: The objective semiconductor obtained by carrying out electrolytic polymerization of a naphthalene compound, expressed by

formula I (thienyl groups are present on the same benzene ring or different benzene rings) and having 2 thiophene rings and doping the resultant polymer consisting of recurring units expressed by formula II

with anions (preferably tetrafluoroborate ions, perchlorate ions, hexafluorophosphate ions, hexafluoroarsenate ions, iodide ions, bromide ions, chloride ions, fluoride ions, sulfate ions, hydrogensulfate ions, trifluoroacetate ions or p-toluenesulfonate ions).



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-218716

⑤ Int.Cl.⁵

C 08 G 61/12

識別記号

NLJ

庁内整理番号

8215-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月31日

審査請求 有 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 有機半導体及びその製造方法

⑰ 特 願 平1-40111

⑱ 出 願 平1(1989)2月20日

⑲ 発 明 者 田 中 進 茨城県つくば市吾妻2丁目805棟209号

⑲ 発 明 者 綿 山 享 二 茨城県土浦市中村南6丁目2番15号

⑲ 発 明 者 山 内 愛 造 茨城県つくば市並木3丁目708棟(無番地)

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑲ 指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長

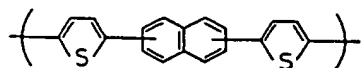
明 細 書

1. 発明の名称

有機半導体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 式

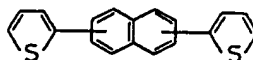


(式中のチエニル基は同一ベンゼン環上、又は異なるベンゼン環上に存在する)

で示される繰り返し単位から成る重合体及びこの重合体に陰イオンをドーパさせて成る有機半導体。

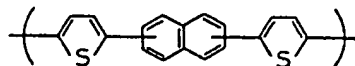
2. 陰イオンがテトラフルオロホウ酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ素酸イオン、ヨウ素イオン、臭素イオン、塩素イオン、フッ素イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、トリフルオル酢酸イオン又はパーフルオロエンスルホン酸イオンである請求項1記載の有機半導体。

3. 式



(式中のチエニル基は同一ベンゼン環上、又は異なるベンゼン環上に存在する)

で示される2個のチオフェン環をもつナフタリン化合物を電解重合させることを特徴とする、式



(式中のチエニル基は前記と同じ意味をもつ)
で示される繰り返し単位から成る重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規なチオフェン系重合体より成る有機半導体に関するものである。

従来の技術

近年、各種産業機器の電子化が進み、機器の小型化並びに高性能化が可能となった。この背景には、半導体、集積回路、LSIなどの産業の成長が大きく貢献しており、今後も電子材料の利用範囲の拡大と需要増大が予測される。

このような情勢において新規半導体の開発が重要な課題となり、無機材料に加えて有機材料についての研究が活発に行われているが、有機材料の中でも、高分子材料は成形性、可塑性、可とう性に優れており、高分子半導体の利用は特に広いものと期待され、多くの研究がなされている。

これまで、高分子半導体として、ポリアセチレン、ポリフェニレンなどの重合体に対し、電子受容体を添加して半導体としての性質を付与したものの〔ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.) 第100巻、第1013ページ (1978年)、シンセティック・メタル (Synth. Met.) 第1巻、第307ページ (1980年)〕や、陰イオンをドーブしたポリチオフェン〔ジ

ャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Jpn. J. of Appl. Phys.) 第22巻、第412ページ (1983年)〕、ポリ〔ジ(2-チエニル)ビフェニル〕〔マクロモレキュラー・ヘミ- (Makromol. Chem.) 第189巻、第1755ページ (1988年)〕などが知られている。

しかしながら、これらの有機半導体は一般に安定性を欠き、その利用範囲が制限されるのを免れないし、また、これらを電極材料として使用する場合に、陰イオンをドーブすることは容易であっても、陽イオンをドーブすることがきわめて困難で、ドーブすることができても、その安定性が劣っていた。その上、表示材料としては発色時の色調が限られていたため、その利用範囲が制限されていた。

ポリアセチレンは酸素の作用を受けやすく、空气中で不安定であり、実用上問題がある。また、ポリフェニレンは安定性に優れている反面、ポリアセチレンと同様、成形加工が困難である。ポリチオフェンは電解重合により容易にドーブされた

重合体が電極表面上に得られる特徴をもつが、エレクトロクロミック表示材料としては青と赤の2種類の色調しか出すことができなかった。ポリ〔ジ(2-チエニル)ビフェニル〕では、この点が改善され、緑と黄の色調を出すことが可能となったが、それ以外は出せなかった。しかし、これらポリチオフェン及びポリ〔ジ(2-チエニル)ビフェニル〕は陽イオンをドーブすることはできるものの、その安定性が劣っており、電極材料としての利用が限定されていた。

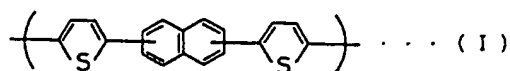
発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、空气中で安定であり、発色時の色調が多様化し、かつ、電極材料としても利用しうる新規な有機半導体を得ることである。

課題を解決しようとする手段

本発明者らは、このような有機半導体を得るために鋭意研究を重ねた結果、チオフェン重合体の分子鎖中にナフタリン環を導入することにより、

その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、式



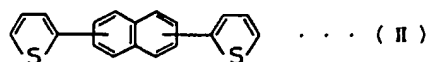
(式中のチエニル基は同一ベンゼン環上、又は異なるベンゼン環上に存在する)

で示される繰り返し単位から成る重合体及びこの重合体に陰イオンをドーブさせて成る有機半導体を提供するものである。

本発明の重合体は、いずれも文献未載の新規化合物であり、そのままの中性状態及び陰イオンをドーブした酸化状態のそれぞれの状態に応じ、特有の色を有しており表示材料として利用でき、また、中性状態では電気的に絶縁体であるが、酸化状態では半導体としての性質を示すようになる。このような陰イオンとしては、テトラフルオロホウ酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ素酸イオン、ヨウ

素イオン、臭素イオン、塩素イオン、フッ素イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、トリフルオル酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンなどがあげられる。更に、本発明の重合体は、これに陽イオンをドーピングすることも可能であり、この場合も特有の色を示す。このように、陰・陽両イオンをドーピング出来ることは、この重合体が電極材料としても有効に利用しうることを意味しており、利用範囲の拡大が期待されるものである。

本発明のチオフェン重合体は、例えば、式



(式中のチエニル基は同一ベンゼン環上、又は異なるベンゼン環上に存在する)

で示される化合物を電解重合することにより製造することができる。電解重合によって、得られた重合体は使用した支持電解質の陰イオンがドーピングされているが、これにアンモニアを反応させることにより、ドーパントが除かれ中性状態の重合体

オロホウ酸リチウム、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロヒ素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸ナトリウム、硫酸、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム、トリフルオル酢酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラ-n-ブチルアンモニウムなどがあげられる。

前記(II)の化合物は、例えば、2-ブロムチオフェンに金属マグネシウムを反応させグリニャール試薬をつくり、これを、ジブロムナフタリンに加えて縮合させることにより合成される。

を得ることができる。

電解重合は極性溶媒中かつ不活性雰囲気で行うのが有利である。この際の極性溶媒としては、アセトニトリル、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ベンゾニトリル、炭酸アロピレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸などが好ましい。また、不活性雰囲気としては、窒素、アルゴン等が用いられる。このように、不活性雰囲気下で行うことにより、反応中間体が酸素と化合して副生物が生じるのを防ぐことができる。

電極材料には、金、白金などの貴金属のほかに酸化第二インジウム、酸化第二スズなどをガラス表面に蒸着したガラス電極も用いられる。

支持電解質としては、テトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラフル

発明の効果

本発明の重合体は電解重合により陰イオンがドーピングされた状態で得られ、重合とドーピング過程が実質的に一段階で行いうるという長所を有する。重合体の形状は電極表面上に膜として形成され、膜厚は電解槽に通じた電気量により調整できるので、成形加工工程を省略することが可能となる。ドーパントの除去は上で得られた陰イオンがドーピングされた重合体にアンモニアを反応させ、電荷を中和することにより容易に実施でき、中性状態の重合体となる。また、電極上に形成された重合体を、支持電解質の存在で負の電位をかけると、一度陰イオンが除去された後、今度は陽イオンがドーピングされる。これに正の電位をかけると、陽イオンの除去後、再び陰イオンがドーピングされる。このように、本発明の重合体は電極材料として好適に利用しうる。

本発明の重合体は、ドーピング状態、中性状態のそれぞれについて異なる色調を示し、表示材料としての応用が可能である。

また、陰イオンをドーブした重合体の電導度は 10^{-3} S/cm から最大 10^{-2} S/cm を示し、空気中で安定であり、電磁波シールド材、太陽電池などへも応用できる。

前記 (I) の重合体は多くの溶媒に不溶であり、その重合度は $10-500$ である。

脱ドーブした中性状態の重合体は絶縁体であるが、これに臭素、ヨウ素、三酸化イオウ、三フッ化ホウ素、五フッ化アンチモンのような電子受容体を添加することにより、再び半導体としての性質をもたせることもできる。

実施例

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

参考例 1

窒素導入管、スターラー、コンデンサー付き 200ml 三頸フラスコに、金属マグネシウム 1.26g (52ミリモル) を入れ、 60°C に加熱し、窒素を流した。室温に戻した後、リチウムアルミニウムハ

計算値 (%) C 73.94 H 4.14 S 21.93

実測値 (%) C 73.72 H 3.95 S 21.89

参考例 2

参考例 1 において 2, 6-ジブロムナフタリンの代わりに 1, 4-ジブロムナフタリンを用いたほかは同様の操作を行ない、1, 4-ジ(2-チエニル)ナフタリンを得た。ヘキサンから再結晶。収量 0.77g (13%)。融点 $94.5-95.0^{\circ}\text{C}$ 。

元素分析値 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}_2$ として

計算値 (%) C 73.94 H 4.14 S 21.93

実測値 (%) C 73.39 H 4.06 S 21.65

実施例 1

陰・陽両極にいずれも白金板 ($1 \times 1 = 1 \text{ cm}^2$) を 1 cm の間隔で取り付けた電解槽に、2, 6-ジ(2-チエニル)ナフタリン 88mg (0.3ミリモル)、テトラフルオロホウ酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム 494mg (1.5ミリモル)、ベンゾニトリル 30ml を入れ溶解させた。アルゴンを 15 分間吹き込

イドライドにより乾燥後蒸留したテトラヒドロフラン 20ml と 2-ブロムチオフェン 7.82g (48ミリモル) を加えると気泡が発生し、発熱した。生じた褐色のグリニャール試薬は滴下ロートに移し、次の反応に使用する。

別の窒素導入管、スターラー、コンデンサー付き 200ml 三頸フラスコに、2, 6-ジブロムナフタリン 5.72g (20ミリモル)、ジクロロ[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ニッケル (II) 22mg (0.04ミリモル)、前述の処理をしたテトラヒドロフラン 60ml を入れた。窒素を流し、かくはんしながら、先のグリニャール試薬を徐々に加えた。全量添加後、 65°C に昇温し 4 時間かくはんした。1N 塩酸 50ml を加え、生じた結晶を濾過、水洗した。飽和重炭酸ナトリウム水溶液 40ml で洗浄後、再び水洗し、 80°C で 1 時間真空乾燥し、2, 6-ジ(2-チエニル)ナフタリンを得た。クロロホルムから再結晶。収量 2.44g (42%)。融点 $258-259^{\circ}\text{C}$ 。

元素分析値 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}_2$ として

んだ後、電流密度 1 mA/cm^2 、重合温度 25°C で 15 秒間電解重合を行うと、陽極上にテトラフルオロホウ酸イオンがドーブされた黒紫色フィルムが得られた。

実施例 2

実施例 1 において、陽極として白金板の代わりにガラス電極 ($1 \times 2 = 2 \text{ cm}^2$) を用い、重合時間を 2 時間としたほかは、同様の操作を行うと、陽極上にテトラフルオロホウ酸イオンがドーブされた黒紫色フィルムが得られ、その電導度は $5.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ を示した。

次に、これをアンモニア水 2ml に浸漬し、水及びメタノールで洗浄すると、ドーバントが除去された黒褐色フィルム 5.7mg が得られた。この重合体の赤外吸収スペクトルを図 (a) に示す。この図から明らかなように、2, 5-ジ置換チオフェン環の存在を示す $790-795 \text{ cm}^{-1}$ のバンドが認められ、重合体の構造が全共役型であることを示す。

実施例3

作用電極として実施例1で得られた白金板上のフィルム、対極として白金板 ($1 \times 1 = 1 \text{ cm}^2$)、参照電極として銀電極を用い、 0.1 mol/l テトラフルオロホウ酸テトラ- n -ブチルアンモニウムのアセトニトリル溶液中でサイクリックボルタモグラムの測定した。テトラフルオロホウ酸イオンのドーピング及び脱ドーピングを示すピーク電位が $+0.86 \text{ V}$ 及び $+0.47 \text{ V}$ に、それぞれ認められたほかに、テトラ- n -ブチルアンモニウムイオンのドーピング及び脱ドーピングを示すピーク電位が -2.40 V 及び -2.07 V に、それぞれ認められた。これは、この重合体がアニオンドーピングだけでなく、カチオンドーピングも可能であることを示している。

また、重合体の色については、電位が 0 V 付近で黄色であったものが、アニオンドーピングにより灰黒色に、カチオンドーピングにより黒色へと変化した。

リモル)を用い、重合時間を30秒としたほかは同様の操作を行うと、陽極上にテトラフルオロホウ酸イオンがドーピングされた緑色フィルムが得られた。

実施例7

実施例6において、陽極として白金板の代わりにガラス電極 ($1 \times 2 = 2 \text{ cm}^2$)を用い、重合時間を2時間としたほかは、同様の操作を行うと、陽極上にテトラフルオロホウ酸イオンがドーピングされた黒緑色フィルムが得られ、その電導度は $2.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を示した。

次に、これをアンモニア水 2 ml に浸漬し、水及びメタノールで洗浄すると、ドーパントが除去された黒褐色フィルム 10.3 mg が得られた。この重合体の赤外吸収スペクトルを図(b)に示す。この図から明らかなように、2, 5-ジ置換チオフェン環の存在を示す $790-795 \text{ cm}^{-1}$ のバンドが認められ、重合体の構造が全共役型であることを示す。

実施例4

実施例2において、支持電解質として、テトラフルオロホウ酸テトラ- n -ブチルアンモニウム 494 mg (1.5 ミリモル)の代わりに過塩素酸テトラ- n -ブチルアンモニウム 512 mg (1.5 ミリモル)を用いたほかは、同様の操作を行うと、陽極上に過塩素酸イオンがドーピングされた黒色フィルムが得られ、その電導度は $4.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を示した。

実施例5

実施例4において、溶媒としてベンゾニトリルの代わりにニトロベンゼンを用いたほかは同様の操作を行うと、陽極上に過塩素酸イオンがドーピングされた黒色フィルムが得られ、その電導度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を示した。

実施例6

実施例1において、2, 6-ジ(2-チエニル)ナフタリン 88 mg (0.3 ミリモル)の代わりに1, 4-ジ(2-チエニル)ナフタリン 175 mg (0.6 ミ

実施例8

実施例3において、作用電極として実施例6で得られた白金板上のフィルムを用いたほかは、同様の操作を行い、サイクリックボルタモグラムの測定した。テトラフルオロホウ酸イオンのドーピング及び脱ドーピングを示す電位が $+0.90 \text{ V}$ 及び $+0.57 \text{ V}$ に、それぞれ認められたほかに、テトラ- n -ブチルアンモニウムイオンのドーピング及び脱ドーピングを示す電位が -2.02 V 及び -2.02 V に、それぞれ認められた。また、重合体の色については、電位が 0 V 付近で黄色であったものが、アニオンドーピングにより緑色に、カチオンドーピングにより灰黒色へと変化した。

4. 図面の簡単な説明

図は実施例2〔曲線(a)〕及び実施例7〔曲線(b)〕で得られた脱ドーピングした重合体の赤外吸収スペクトルを示す。

